

(51)

Int. Cl.:

A 01 n, 17/10

BE

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 45 I, 17/10

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 328 192

Aktenzeichen: P 23 28 192.7

Anmeldetag: 2. Juni 1973

Offenlegungstag: 3. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 6. Juni 1972

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 260229

(54)

Bezeichnung: Herbizide Zusammensetzungen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.;
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H. Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,
6230 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt: Anastasia, Frank Bernard; Lydy, David Lee; Mast, Roy Clark;
Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

T 2328192

RECHTSANWÄLTE
DR. JUR. DIPL-CHEM. WALTER BEIL
ALFRED HOEPPENER
DR. JUR. DIPL-CHEM. H.-J. WOLFF
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

688 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST
ADELONSTRASSE 58

1. Juni 1973

2328192

Unsere Nr. 18 698

The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Herbizide Zusammensetzungen

Gegenstand der Erfindung sind herbizide Zusammensetzungen in der Form von Öl-in-Wasser Mikroemulsionen, die etwa 0,001 % bis etwa 5 % eines organischen wasserunlöslichen Herbizids, etwa 0,001 % bis etwa 20 % eines Emulgiermittels, etwa 0,001 % bis etwa 15 % eines Hydrotrops und als Rest Wasser enthalten, wobei das Herbizid in diesen Zusammensetzungen in Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1 000 Angstrom vorliegt.

Diese in Form von Öl-in-Wasser Mikroemulsionen vorliegenden herbiziden Zusammensetzungen weisen verstärkte herbizide Wirksamkeit, Klarheit und ausgezeichnete Phasenstabilität auf.

Auf dem Gebiet der chemischen Unkrautbekämpfung besteht Bedarf an der Entwicklung von sichereren Herbiziden, die sich, wenn sie ihren Zweck erfüllt haben, sehr rasch in nicht toxisch Substanzen zersetzen, oder alternativ, an der Entwicklung von Mitteln, wodurch die z.Zt. bekannt n

2328192

Herbizide in geringeren Mengen angewandt werden können, um so ihre auf die Umgebung aufgebrauchte Menge zu verringern.

Die gebräuchlichste Art der Anwendung von Herbiziden in großem Maßstab besteht darin, daß man sie in Form eines verdünnten Sprays, der das Herbizid in einem großen Volumen Wasser dispergiert enthält, auf die Unkräuter oder die Stellen, an denen diese vorkommen, aufbringt. Diese Dispersionen werden gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß man das Herbizid unter Verwendung eines Emulgiermittels zur Bildung einer Öl-in-Wasser Emulsion in Wasser dispergiert. Zur Erleichterung der Herstellung von Dispersionen vom Öl-in-Wasser Emulsionstyp werden viele Herbizide in Form von emulgierbaren Konzentraten in den Handel gebracht, die das Herbizid, ein Emulgiermittel und gegebenenfalls ein organisches wasserunlösliches Lösungsmittel, wie Kerosin, Xylol usw. enthalten. Das emulgierbare Konzentrat wird unter Bildung einer wässrigen Emulsion mit dem für die Anwendung gewünschten Gehalt an Herbizid in Wasser dispergiert.

Hauptziel der Erfindung sind Öl-in-Wasser Emulsionen von wasserunlöslichen Herbiziden, die im Vergleich zu herkömmlichen Emulsionen der Herbizide je Gewichtseinheit des Herbizids verstärkte herbizide Eigenschaften besitzen. Ein weiteres Ziel der Erfindung sind Öl-in-Wasser Emulsionen von Herbiziden mit hoher Klarheit und Phasenstabilität.

Diese Ziele werden durch Herstellung von Öl-in-Wasser Mikro-Emulsionen der wasserunlöslichen organischen Herbizide erreicht, in denen die Herbizide in der organischen oder diskontinuierlichen, aus Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1 000 Angstrom, vorzugsweise von unter etwa

309881/1151

500 Angstrom bestehenden Phase enthalten sind, d.h. das unlösliche Herbizid liegt in löslich gemachter Form in Mizellen mit Durchmessern von unter etwa 1 000 Angstrom vor.

Typische herkömmliche Öl-in-Wasser Emulsionen organischer wasserunlöslicher Herbizide bestehen im wesentlichen aus dem Herbizid, einem oberflächenaktiven Mittel (Emulgiermittel) und Wasser und in einigen Fällen aus einem Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Benzol, Kerosin, Xylol, Mineralöl oder Stoddard-Lösungsmittel. Diese Emulsionen haben ein charakteristisches wolkiges oder milchiges Aussehen, weil die Tröpfchen der diskontinuierlichen wasserunlöslichen (Öl) Phase in typischer Weise Durchmesser in der Größenordnung von 1 bis 25 Mikron haben. Diese wolkigen Emulsionen werden als Makroemulsionen bezeichnet. Wenn in einer Emulsion das Herbizid in löslich gemachter Form in Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1 000 Angstrom vorliegt, sind die Emulsionen im wesentlichen wasserklar und werden als Mikroemulsionen bezeichnet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Öl-in-Wasser Mikroemulsionen einer Anzahl organischer, wasserunlöslicher Herbizide bei der Bekämpfung von Pflanzenwachstum (d.h. dem Abtöten, der Verhinderung eines normalen Wachstums oder der Verhinderung einer Keimung) merklich wirksamer sind als die entsprechenden Makroemulsionen.

Der vorliegend verwendete Ausdruck "wasserunlöslich" bedeutet eine Löslichkeit in Wasser bei 25° C von unter etwa 0,1 Gew. %.

Die Mikroemulsionen organischer wasserunlöslicher Herbizide sind visuell in hohem Maße klar und besitzen gegenüber den entsprechenden Makroemulsionen eine bessere Phasenbeständigkeit. Wegen der verhältnismäßig großen Tröpf-

chengröße in Makroemulsionen neigt das organische Material dazu, sich beim Stehen unter Bildung getrennter Phasen zu vereinigen. Die Makroemulsionen sind daher thermodynamisch unbeständig. Die Mizellen der Mikroemulsionen neigen jedoch nicht zu einer Vereinigung, so daß diese Systeme thermodynamisch beständig sind.

Im allgemeinen ist jedes organische wasserunlösliche Herbizid für die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen brauchbar. Einige typische Beispiele sind die folgenden:

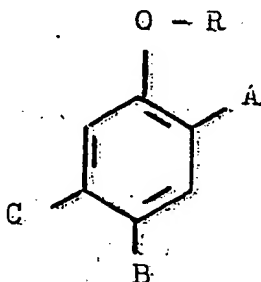
- 1) Wasserunlösliche Chlorphenoxy-Herbizide, wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und ihre herbizid wirksamen Ester, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure und ihre herbizid wirksamen Ester und 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure und ihre herbizid wirksamen Ester.
- 2) Wasserunlösliche Carbamat-Herbizide, wie CIPC und Barban.
- 3) Wasserunlösliche Thiocarbamat-Herbizide, wie PEBC, EPTC, Vernam^(R) (Stauffer Chemical Co.).
- 4) Wasserunlösliche substituierte Harnstoff-Herbizide, wie Monuron, Diuron, Linuron und Siduron.
- 5) Wasserunlösliche Triazin-Herbizide, wie Atrazin, Simizan, MPMT und Ametryn.
- 6) Wasserunlösliche chlorierte Anilid-Herbizide, wie Propanil und Cypromid.
- 7) Wasserunlösliche Benzoesäure-und Essigsäure-Herbizide, wie Fenac und Amiben.

2323192

- 8) Wasserunlösliche Toluidin-Herbizide, wie Benefin und Trifluralin.
- 9) Gemischte wasserunlösliche organische Herbizide, wie Erbon, DNBP, Solan, Decryl, Bromoxynil und Dichlormat.

In den erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser Mikroemulsionen werden bestimmte organische wasserunlösliche Herbizide wegen der unerwarteten und wichtigen Verstärkung ihrer herbiziden Wirksamkeit, wenn sie in Form der Öl-in-Wasser Mikroemulsion angewandt werden, bevorzugt. Bevorzugte Herbizide sind:

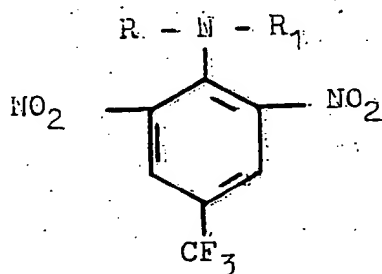
A. Wasserunlösliche Phenoxy-Herbizide mit der allgemeinen Formel



in der $R = -(CH_2)_n COOM$ oder $-CHCOOM$ ist, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und M ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit etwa 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch ein Äthersauerstoffatom unterbrochen sein kann, A ein Halogenatom oder die Methylgruppe, B ein Halogenatom und C ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom ist. Beispiele für diese bevorzugten Herbizide sind MCPB [4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-buttersäure], MCPA [2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure], 2,4-D Säure [2,4-Dichlorphenoxyessigsäure], 2,4-D(n-Butylester), 2,4-D(2-Äthylhexylester), 2,4-D(Isooctylester), 2,4,5-T Säure (2,4,5-Trichlor-

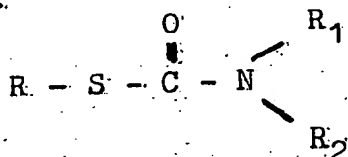
phenoxyessigsäure), 2,4,5-T(n-Butylester), 2,4,5-TP Säure [2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure], 2,4,5-TE(n-Butylester), 2-(2,4-Dibromphenoxy)-propionsäure, Weedone LV-4^(R) [eingetragenes Warenzeichen der Amchem Products Inc. für den Butoxyäthanol-ester von 2,4-D], 2-(2,4-Difluorphenoxy)-propionsäure, MCPP [2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure] und der n-Butylester von MCPP.

B. Wasserunlösliche Toluidin-Herbizide der allgemeinen Formel



in der R und R₁ geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen sind. Beispiele für diese bevorzugten Herbizide sind Benefin (der eine Substituent R ist die Äthylgruppe, während der andere die Butylgruppe darstellt) und Trifluralin (beide Substituenten R sind Propylgruppen).

C. Wasserunlösliche Thiocarbamat-Herbizide mit der allgemeinen Formel:



in der R ein Alkyl-, Alkenyl-, Halogenalkyl- oder Halogenalkenylrest mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist und R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkylreste mit

2320192

1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen und Phenylgruppen bedeuten. Beispiele für diese bevorzugten Herbizide sind Eptam^(R) [Eingetragenes Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-Äthyl-N,N-dipropylthiocarbamat], S-2-Chloräthyl-N-methyl-N-pentylthiocarbamat, Tillam^(R) [Eingetragenes Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-Propyl-N-butyl-N-äthylthiocarbamat], Avadex^(R) [Eingetragenes Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiocarbamat], Avadex BW^(R) [Eingetragenes Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-2,3,3-Trichlorallyl-N,N-diisopropylthiocarbamat], S-2,3-Dibromallyl-N,N-diisobutylthiocarbamat, S-2-Propenyl-N,N-dipropylthiocarbamat, Vernam^(R) [Eingetragenes Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-Propyl-N,N-dipropylthiocarbamat], S-Äthyl-N-phenyl-N-äthylthiocarbamat, Ro-Neet (Warenzeichen der Stauffer Chemical Co. für S-Äthyl-N-cyclohexyl-N-äthylthiocarbamat), S-Methyl-N,N-diäthylthiocarbamat, S-2-Fluoräthyl-N,N-diäthylthiocarbamat und S-3-Jodpropyl-N,N-dimethylthiocarbamat.

Organische, wasserunlösliche Herbizide können im allgemeinen dadurch in Öl-in-Wasser Mikroemulsionen übergeführt werden, d.h. in Emulsionen, bei denen der Durchmesser der Mizellen unter etwa 1 000 Angstrom liegt, daß man sie in Wasser mit einem Emulgiermittel und einem Hydrotrop vereinigt. (Wenn das Herbizid bei Raumtemperatur fest ist, kann es erforderlich sein, das Herbizid vor der Bildung der Mikroemulsion in einem organischen Lösungsmittel zu lösen, obgleich, wie nachfolgend erläutert ist, bestimmte Hydro trope selbst geeignete Lösungsmittel für einige feste Herbizide darstellen.) Zur Erzielung der Öl-in-Wasser Mikroemulsion ist es wesentlich, daß das Herbizid, das Emulgiermittel und das Hydrotrop im Wasser in bestimmten Anteilen vorhanden sind. Spezifischer ausgedrückt enthält die Öl-

in-Wasser Mikroemulsion etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.% organisches wasserunlösliches Herbizid, etwa 0,001 bis etwa 20 Gew.% Emulgiermittel, etwa 0,001 bis etwa 15 Gew.% eines Hydrotrops und als Rest (d.h. etwa 60 bis etwa 99,997 %) Wasser. Der Ausdruck "Rest Wasser" bedeutet nicht, daß die Gegenwart weiterer Zusätze in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgeschlossen ist. Wie später erläutert wird, können in ihnen, falls gewünscht, zahlreiche andere Bestandteile enthalten sein. Öl-in-Wasser Emulsionen, die die wesentlichen Komponenten (d.h. das organische wasserunlösliche Herbizid, das Hydrotrop, das Emulgiermittel und Wasser) in den angegebenen Mengen enthalten, und die im wesentlichen wasserklar sind, enthalten das Herbizid in gelöster Form in Mizellen mit einem Durchmesser von bis etwa 1 000 Angstrom und stellen daher Mikroemulsionen dar. In den meisten Fällen liegen in diesen Zusammensetzungen die Durchmesser der Mizellen zwischen 100 und 500 Angstrom. Diese Mikroemulsionen stellen Zusammensetzungen für den Gebrauch dar, d.h. sie sind ohne weitere Verdünnung für die Anwendung bei der Unkrautbekämpfung fertig.

Es ist hervorzuheben, daß nicht alle wässrigen Gemische, die das Herbizid, das Emulgiermittel und das Hydrotrop innerhalb der oben angegebenen Bereiche enthalten, Mikroemulsionen darstellen. Nur diejenigen, die im wesentlichen klar sind, d.h. solche, bei denen das Herbizid in Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1 000 Angstrom vorliegt, sind Mikroemulsionen. Wie nachfolgend genauer beschrieben wird, können verschiedene Herbizide verschiedene Emulgiermittel und Hydrotrope sowie verschiedene Anteile von ihnen erfordern, damit der Zustand der Öl-in-Wasser Mikroemulsion erreicht wird.

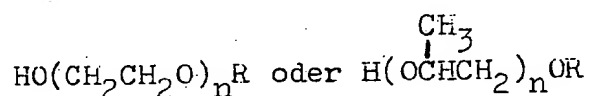
Hydrotrope werden vorliegend und in der Technik als Materialien bezeichnet, welche die Emulgierung organischer Materialien, wie der vorliegenden organischen wasserunlöslichen Herbizide in Wasser-Emulgiermittel Systemen begünstigen, d.h. ein Hydrotrop fördert die Bildung einer Einphasen-Flüssigkeit, wenn es mit einem Emulgiermittel und einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit in wässrige Medien gegeben wird, während in Abwesenheit eines Hydrotrops das Emulgiermittel oder die organische Flüssigkeit eine getrennte Phase bilden würde. Hydrotrope sind den Emulgiermitteln ähnlich, insofern als sie einen hydrophoben Anteil (gewöhnlich eine Kohlenwasserstoffgruppe) und einen hydrophilen Anteil (gewöhnlich einen salzbildenden Rest, eine Carbonylgruppe, Äthergruppe oder Hydroxylgruppe) enthalten. Von den Emulgiermitteln unterscheiden sie sich grundsätzlich dadurch, daß das Gleichgewicht hydrophil zu hydrophob in Hydrotropen beträchtlich höher ist als in Emulgiermitteln. Z.B. stellt Natriumtoluolsulfonat ein anerkanntes anionisches Hydrotrop dar, während Natriumdodecylbenzolsulfonat ein anerkanntes anionisches Emulgiermittel ist. Ebenso ist Äthylenglykolmonobutyläther ein nicht ionisches Hydrotrop, während das Kondensationsprodukt aus einem Mol Dodecanol mit etwa 5 Molen Äthylenoxid ein nicht ionisches Emulgiermittel darstellt. Hydrotrope können anionisch, nicht ionisch oder kationisch sein. Nachfolgend sind Beispiele für Hydrotrope angegeben:

- 1) Aliphatische Alkohole mit 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Äthanol, Butanol, Pentanol, Heptanol, Isopropanol, Isobutanol, 3-Methyl-2-pentanol, Cyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol und 4-Hexen-1-ol.
- 2) Ketone mit der allgemeinen Formel $R - \overset{O}{\underset{||}{C}} - R'$, in der R der Methylrest und R' ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoff-

2328132

atomen ist, cyclische Ketone, bei denen R und R' zu einem Ring verbunden sind, eingeschlossen, z.B. Methyläthylketon, Methylbutylketon, Methylheptylketon, Methyl-3-methylpentyl-keton, Methylcyclohexylketon, Methylphenylketon, Methylbenzylketon, Methyl-4-methylphenyl-keton und Cyclohexanon.

3) Monohydrocarbylglycoläther der allgemeinen Formeln

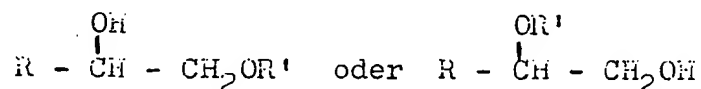


in denen R ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl- oder Halogenarylrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Spezifische Beispiele für diese Hydrotrope sind Äthylenglycolmonomethyläther, Propylenglycolmonoäthyläther, Äthylenglycolmonovinyläther, Propylenglycolmonopropyläther, Äthylenglycolmonoallyläther, Äthylenglycolmono-(3-chlorpropyl)-äther, Äthylenglycolmono-(2,3-dichlorpropyl)-äther, Äthylenglycolmono-(3-brom-1-propenyl)-äther, Äthylenglycolmonobutyläther, Äthylenglycolmonocyclohexyläther, Propylenglycolmonobutyläther, Äthylenglycolmono-hexyläther, Äthylenglycolmono-(4-fluorphenyl)-äther, Diäthylenglycolmonoäthyläther, Diäthylenglycolmonobutyläther, Dipropylenglycolmonobutyläther, Diäthylenglycolmono-(2,4-dichlorbutyl)-äther, Diäthylenglycolmonophenyläther, Tripropylenglycolmonophenyläther, Triäthylenglycolmono-(2-propenyl)-äther, Triäthylenglycolmonobutyläther, Triäthylenglycolmono-3-jodbutyläther, Triäthylenglycol-4-monobromphenyläther, Hexaäthylenglycolmonobutyläther, Hexaäthylenglycolmonoäthyläther, Hexaäthylenglycolmono-hexyläther und Hexapropylenglycolmonobutyläther. Die Ester der Monohydrocarbylglycoläther mit 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäuren können ebenfalls verwendet werden, z.B. Äthylenglycolmonobutylätheracetat, Propylenglycolmonobutylätherpro-

309881/1151

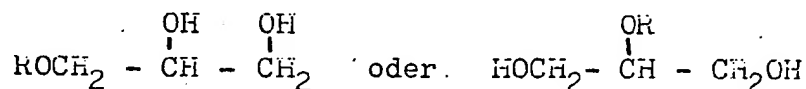
pionat und Hexaäthylenglycolmonophenylätherbutyrat.

4) Diole und Dioläther der allgemeinen Formeln



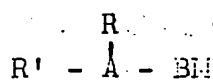
in denen R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen und R' ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit etwa 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist. Spezifische Beispiele sind 1,2-Butandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Octandiol, der Monobutyläther von 1,2-Butandiol, der Monobutyl-2-äther von 1,2-Butandiol, der Monoäthyläther von 1,2-Hex-3-ëndiol und der Monoäthyl-2-äther von 1,2-Pentandiol.

5) Monoäther von Glycerin mit den allgemeinen Formeln



in denen R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Spezifische Beispiele sind der Monohexyläther von Glycerin, der Mono-2-heptenyl-2-äther von Glycerin, der Monopropyläther von Glycerin, der Monobutyläther von Glycerin, der Monobutyl-2-äther von Glycerin und der Mono-2-butenyl-2-äther von Glycerin.

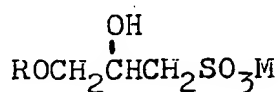
6) Salze von organischen Säuren mit der allgemeinen Formel $\text{R} - \text{BM}$ oder von Arylsäuren mit der allgemeinen Formel



wobei A ein Phenyl- oder Naphthylrest, B der Rest $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{COO}^-$, R ein Alkyl- oder Alkenylrest

mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, R' ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und M ein ein wasserlösliches Salz bildender Rest, insbesondere ein Alkalimetall, Morpholin-, Ammonium- oder mono-, di- oder tri-substituierter Ammoniumrest ist, in dem die Substituenten Alkyl- oder Alkanolreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind. Spezifische Beispiele für diese Hydrotrope sind Natriumbutansulfonat, Ammoniumhexansulfonat, Kalium-3-penten-1-sulfonat, Triäthanolammoniumpentansulfat, Kaliumpentanoat, Natriumbenzolsulfonat, Ammonium-p-toluolsulfonat, Kalium-m-toluolsulfonat, das Diäthylaminsalz von p-Methylbenzoesäure, Natrium-1,3-xylol-4-sulfonat, das Monoäthanolaminsalz von 1,2-Xylol-4-sulfonsäure, das Triäthanolaminsalz von 1,4-Xylol-2-sulfonsäure, das Diäthanolaminsalz von Styrol-o-, -m- oder p-Sulfonsäure, das Morpholinsalz von Styrol-p-sulfonsäure, das Morpholinsalz von Pentansäure, das Kaliumsalz von Cumol-o-, m- oder p-sulfonsäure, das Triäthanolaminsalz von Cumol-p-sulfonsäure, das Kaliumsalz von p-Isopropylbenzolsulfonsäure, das Natriumsalz von 1- oder 2-Naphthalinsulfonsäure, das Ammoniumsalz von 5-Methyl-2-naphthalinsulfonsäure, das Triäthanolaminsalz von 7-Propyl-2-naphthalincarbon-säure und das Natriumsalz von p-Hexylbenzolsulfonsäure.

7) Glyceryläthersulfonate mit der allgemeinen Formel

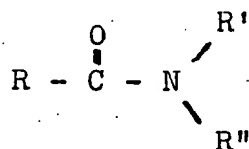


in der R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und M ein ein wasserlösliches Salz bildender Rest, vorzugsweise ein Alkalimetall, Morpholin-, Ammonium- oder mono-, di- oder tri-substituierter Ammoniumrest ist, in dem die Substituenten Alkyl- oder Alkanolreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind. Spezi-

elle Beispiele für diese Hydrotrope sind Natriumpropylglycerylsulfonat, Kaliumpentylglycerylsulfonat, das Morpholinsalz von 2-Hexenylglycerylsulfonat, das Triäthanolaminsalz von Butylglycerylsulfonat und das Ammoniumsalz von Hexylglycerylsulfonat.

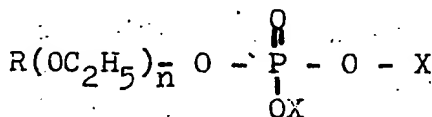
- 8) Alkanolamine mit 2 bis etwa 9 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 4 bis 9 Kohlenstoffatomen, z.B. Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin und Tri-isopropanolamin.

- 9) Amide mit der allgemeinen Formel

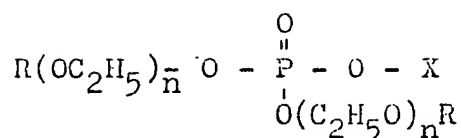


in der R ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen ist und R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Methyl- und Äthylgruppen sind, cyclische Amide, bei denen R und R'' in einem fünfgliedrigen Ring verbunden sind, eingeschlossen, z.B. Propylamid, N,N-Dimethylbutylamid, N,N-Dimethylisobutylamid, N-Methylpentylamid, 2-Butenylamid, Hexylamid, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Äthyl-2-pyrrolidon, N,N-Diäthylformamid und N-Äthylhexylamid.

- 10) Phosphatmono- und -diester der allgemeinen Formeln

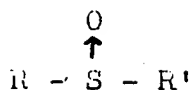


oder



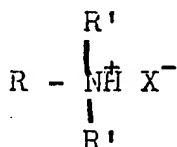
in denen R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, ein Phenylrest oder ein Alkylphenylrest mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, n eine Zahl von 1 bis 3 und X ein wasserlöslich machendes Kation, vorzugsweise ein Alkalimetall (z.B. Na, K), ein Morpholin-, Ammonium- oder mono-, di- oder trisubstituierter Ammoniumrest ist, in dem die Substituenten Alkyl- oder Alkanolreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind. Diese Hydrotrope werden in geeigneter Weise durch Umsetzung eines aliphatischen Alkohols, eines äthoxylierten aliphatischen Alkohols, eines Phenols, eines äthoxylierten Phenols oder eines äthoxylierten Alkylphenols mit P_2O_5 in Mengen hergestellt, die zur Bildung des Mono- oder Diesters führen, worauf man das Reaktionsprodukt mit dem gewünschten Alkalimetallhydroxid oder Amin neutralisiert. Diese Herstellungsweise ist bekannt und in der US-Patentschrift 3 352 790 beschrieben. Beispiele für diese Art von Hydrotropen sind: das Reaktionsprodukt aus 1 Mol 3-Penten-1-ol und 1 Mol P_2O_5 , das mit Natriumhydroxid neutralisiert wurde; das Reaktionsprodukt aus 2 Molen des Kondensationsproduktes aus 1 Mol n-Hexanol und 2 Molen Äthylenoxid mit 1 Mol P_2O_5 , das mit Triäthanolamin neutralisiert wurde; das Reaktionsprodukt aus 1 Mol des Kondensationsproduktes aus 1 Mol p-Butylphenol und 1 Mol Äthylenoxid mit 1 Mol P_2O_5 , das mit Kaliumhydroxid neutralisiert wurde, und das Reaktionsprodukt aus 2 Molen p-Propylphenol und 1 Mol P_2O_5 , das mit Diäthylamin neutralisiert wurde.

11) Sulfoxide der allgemeinen Formel



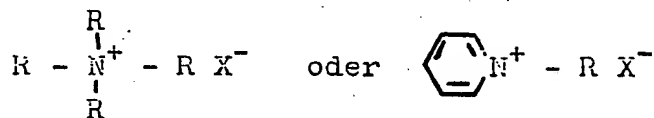
in der R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und R' der Methyl- oder Äthylrest ist. Beispiele hierfür sind Dimethylsulfoxid, Methylpropylsulfoxid, Methyl-2-butenylsulfoxid, Methylvinylsulfoxid und Methylhexylsulfoxid.

12) Aminhydrohalogenide der allgemeinen Formel



in der R ein Alkyl-, Alkanol- oder Alkenylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, R' ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Alkanol- oder Alkenylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und X ein Halogenatom ist. Spezifische Beispiele sind Triäthanolaminhydrochlorid, Butylaminhydrobromid, Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid, Diäthyl-2-butenyl-1-amin-hydrobromid, Diäthanolhexylaminhydrojodid und Methyläthylbutylaminhydrochlorid.

13) Salze quaternärer organischer Basen mit den allgemeinen Formeln



in denen R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und X ein Halogenatom ist. Spezifische Beispiele sind Tetramethylammoniumjodid, Trimethylpentylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Diäthyl-di-butylammoniumbromid, Trimethylcyclohexylammoniumbromid,

Trimethyl-2-hexen-1-ammoniumchlorid, Hexylpyridiniumbromid, 2-Buten-1-pyridiniumchlorid und Methylpyridiniumbromid.

Die Hydrotropen der Arten 1 bis 5, 8, 9 und 11 sind nicht ionisch, diejenigen der Arten 6, 7 und 10 sind anionisch und diejenigen der Arten 12 und 13 sind kationisch. Sie können in den Mikroemulsionen einzeln oder in Kombination angewandt werden, vorausgesetzt, daß kationische Hydrotrope nicht mit anionischen Hydrotropen gemischt werden. Im allgemeinen werden für die erfindungsgemäßen Zwecke anionische und nicht ionische Hydrotrope, insbesondere die Arten 2, 3, 6, 8 und 9 bevorzugt. Besonders vorteilhaft sind die Natrium-, Kalium- und Triäthanolaminsalze der Xylol-, Toluol- und Cumolsulfonate (die Ausdrücke Xylolsulfonat, Cumolsulfonat und Toluolsulfonat umfassen vorliegend, sofern nichts anderes angegeben ist, alle Stellungsisomeren), Äthylenglycolmonobutyläther, Diäthylenglycolmonobutyläther, Propylenglycolmonobutyläther, Triäthylenglycolmonobutyläther, Alkanolamine mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, Dimethylformamid, Methyläthylketon, Cyclohexanon, N-Methyl-2-pyrrolidon und Methylphenylketon.

Die Emulgiermittel stellen eine notwendige Komponente der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen dar. In der Technik ist eine Vielzahl von Emulgiermitteln bekannt, die sich für die Anwendung in den vorliegenden Mikroemulsionen eignen. Die Haupttypen der Emulgiermittel sind anionisch, nicht ionisch oder kationisch.

Beispiele für anionische Emulgiermittel sind:

2328192

Anionische wasserlösliche Seifen. Beispiele für Seifen sind die Natrium-, Kalium-, Morpholin-, Ammonium- und mono-, di- und trisubstituierten Ammoniumsalze (in denen die Substituenten C_1 bis C_3 Alkyl- oder Alkanolreste sind) von höheren (C_{10} - C_{22}) Fettsäuren. Besonders geeignet sind die Natrium- und Kaliumsalze von Fettsäuregemischen, die sich von Kokosnußöl und Talg ableiten (d.h. Natrium- und Kaliumtalgseife und Kokosnußseifen).

Anionische synthetische keine Seifen darstellende Emulgiermittel sind die wasserlöslichen Salze, insbesondere die Alkalimetall-, Morpholin-, Ammonium- und C_1 bis C_3 mono-, di- und trisubstituierten Alkyl- und Alkanolammoniumsalze organischer Schwefelsäure (auch SO_3 oder Chlorsulfonsäure)-Reaktionsprodukte, die in ihrer molekularen Struktur einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen und Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterreste enthalten. (Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt auch den Alkylanteil höherer Acylreste und Alkarylreste). Wichtige Beispiele für diese Emulgiermittel sind die Natrium- oder Kaliumalkylsulfate, insbesondere die, die durch Sulfatierung höherer Alkohole (C_{10} - C_{18}), die durch Reduktion der Glyceride von Talg oder Kokosnußöl hergestellt werden, erhaltenen; Natrium- oder Kaliumalkylbenzolsulfonate, in denen die Alkylgruppe etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthält, einschließlich der in den US-Patentschriften 2 220 099 und 2 477 383 beschriebenen (der Alkylrest kann eine geradkettige oder verzweigte aliphatische Kette sein); Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere die Äther höherer Alkohole, die sich von Talg und Kokosnußöl ableiten; Natriumkokosnußölfettsäuremonoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- oder Kaliumsalze von Schwefelsäureestern des Reaktionsproduktes aus einem Mol ines

höheren Fettalkohols (z.B. Talg- oder Kokosnußöl-alkohole) und etwa 1 - 6 Molen Äthylenoxid; Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat mit etwa 1 bis etwa 10 Einheiten Äthylenoxid je Molekül, in denen die Alkylreste 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthalten. Andere wichtige anionische Emulgiermittel sind die sulfonierten Olefine, z.B. die ⁱⁿ der US-Patentschrift 3 488 384 beschriebenen.

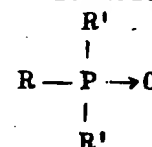
Beispiele für nichtionische Emulgiermittel sind: Verbindungen aus der Kondensation von Äthylenoxid und dem Produkt aus der Umsetzung von Propylenoxid und Äthylendiamin, z.B. Verbindungen, die etwa 40 bis etwa 80 Gew. % Polyoxyäthylen enthalten, ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 11000 haben und durch Umsetzung von Äthylenoxidgruppen mit einer hydrophoben Base erhalten werden, die aus dem Reaktionsprodukt von Äthylendiamin mit einem Überschuß an Propylenoxid besteht und ein Molekulargewicht in der Größenordnung von 2500 bis 3000 hat.

Das Kondensationsprodukt aus geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise etwa 10 bis 18 Kohlenstoffatomen mit etwa 3 bis 30 Molen Äthylenoxid, z.B. ein Kokosnußalkohol-Äthylenoxid Kondensationsprodukt mit etwa 5 Molen Äthylenoxid je Mol Kokosnußalkohol.

Das Kondensationsprodukt aus Alkyl- oder Dialkylphenolen mit etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatomen in den Alkylketten mit etwa 3 bis etwa 30 Molen Äthylenoxid, z.B. in Kondensationsprodukt aus Nonyl- oder Dinonylphenol mit etwa 15 Molen Äthyl noxid je Mol Phenol.

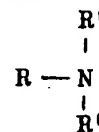
Die Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, die etwa 3 bis 40 Oxy-äthyleneinheiten und 1 bis 3 Fettsäuregruppen je Molekül enthalten, wobei die Fettsäuregruppen jeweils etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. Beispiele hierfür sind das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Sorbitanmonooleat und 20 Molen Äthylenoxid, das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Sorbitanmonolaurat und 20 Molen Äthylenoxid, das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Sorbitanmonostearat und 7 Molen Äthylenoxid und das Kondensationsprodukt aus 1 Mol Sorbitantristearat und 20 Molen Äthylenoxid.

Langkettige Phosphinoxide mit der allgemeinen Formel



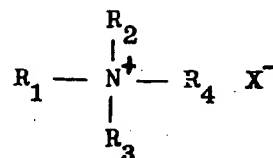
in der R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und die Substituenten R' Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind.

Langkettige Aminoxide mit der allgemeinen Formel



in der R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und die Substituenten R' Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind.

Beispiele für kationische Emulgiermittel sind quaternäre Ammoniumverbindungen der allgemeinen Formel



in der R₁ ein Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen, R₂ ein Alkylrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen, ein halogensubstituierter Alkylrest mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen darstellt, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen, Benzylgruppen oder Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen bedeuten und X ein Halogenatom, die Methosulfat- oder Äthosulfatgruppe ist. Spezifische Beispiele sind Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldi(2-hydroxyäthyl)-methylammonium-

äthylsulfat, Benzyltriäthylammoniumchlorid, Benzyl-di-(2-chloräthyl)-äthylammoniumbromid, Cetyldi-(2-chlorpropyl)-äthylammoniummethosulfat und Stearyltri-(2-hydroxyäthyl)-ammoniumbromid.

In der Technik sind noch viele andere Emulgiermittel bekannt, die ebenfalls für die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen geeignet sind (vgl. McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, Ausgabe 1971, Allured Pub. Co. Ridgewood, N.J.). Weitere Beispiele für Emulgiermittel sind in den Ausführungsbeispielen enthalten.

Die Emulgiermittel können in den Mikroemulsionen einzeln oder in Kombination angewandt werden. Wie in der Emulsionstechnik bekannt ist, sollten anionische Emulgiermittel jedoch nicht mit kationischen Emulgiermitteln oder kationischen Hydrotropen kombiniert werden, noch sollten anionische Hydrotrope zusammen mit kationischen Emulgiermitteln oder kationischen Hydrotropen angewandt werden.

In den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen werden anionische Emulgiermittel (insbesondere anionische Emulgiermittel, die keine Seifen darstellen) und nichtionische Emulgiermittel bevorzugt. Für die erfindungsgemäßen Zwecke besonders vorteilhafte anionische Emulgiermittel sind die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Triäthanolaminsalze von Alkylbenzolsulfonaten, in denen die Alkylgruppe geradkettig ist und etwa 9 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthält, ferner die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Triäthanolaminalkylsulfate, die etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugte nichtionische Emulgiermittel sind die Kondensationsprodukte aus einem Mol Fettalkohol mit etwa 10

2320132

bis etwa 18 Kohlenstoffatomen und etwa 3 bis etwa 30 Molen Äthylenoxid, die Kondensationsprodukte aus einem Mol Alkylphenol mit etwa 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und etwa 3 bis 30 Molen Äthylenoxid und die Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan, die im Molekül etwa 3 bis 40 Oxyäthyleneinheiten und etwa 1 bis 3 Fettsäuregruppen mit jeweils etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Am meisten bevorzugt als nichtionische Emulgiermittel werden die langkettigen Phosphinoxide und die langkettigen Aminoxide. Diese semi-polaren nichtionischen Materialien besitzen selbst phytotoxische Eigenschaften, sodass bei ihrer gemeinsamen Verwendung mit anderen Herbiziden gemäß der Erfindung die herbizide Wirksamkeit in unerwarteter Weise wesentlich verstärkt wird.

Die anionischen Emulgiermittel können zusammen mit anionischen oder nichtionischen Hydrotropen und die nichtionischen Emulgiermittel zusammen mit anionischen, kationischen oder nichtionischen Hydrotropen angewandt werden.

Da die vorliegend zur Anwendung kommenden Herbizide chemisch verschieden sind, können die zur Erzielung einer Mikroemulsion eines Herbizids geeigneten Anteile der Komponenten nicht die gleichen sein wie die für die Erzielung einer Mikroemulsion eines anderen Herbizids. Es sind keine feststehenden Regeln bekannt, wonach man einen präzisen Bereich der Mengenanteile voraussagen kann, die zur Bildung einer Mikroemulsion eines bestimmten Herbizids notwendig sind. In gleicher Weise kann das gleiche Paar Hydrotrop(e) / Emulgiermittel, das für die Formulierung von Mikroemulsionen eines Herbizids geeignet ist, für ein anderes nicht geeignet sein. Es können daher einige empirische Untersuchungen erforderlich sein, um ein geeignetes Paar Emulgiermittel / Hydrotrop(e) und die notwendigen Mengenanteile der Komponenten ausfindig zu machen, um eine Mikroemulsion eines bestimmten Herbizids zu erhalten.

Diese empirischen Versuche

liegen im Bereich des handwerklichen Könnens des Emulsionsfachmanns.

Eine geeignete Formulierungsmethode besteht in der Vereinigung von einem Teil eines organischen wasserunlöslichen Herbizids mit 1 bis 25 Teilen eines Hydro-trops, in dem das Herbizid löslich ist. Zu dieser Lösung werden 1 bis 25 Teile eines Emulgiermittels gegeben, um ein konzentriertes Gemisch zu erhalten. Wenn das Emulgiermittel auch im Hydrotrop löslich ist, besteht das Gemisch aus einer einphasigen Flüssigkeit. Das konzentrierte Gemisch wird dann mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt, um den für die direkte Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erforderlichen Gehalt an Herbizid zu erreichen. Wenn diese Zusammensetzung im wesentlichen wasserklar ist, wurde eine Mikroemulsion erhalten, d.h. das Herbizid wurde in Mizellen gelöst, die einen Durchmesser von unter etwa 1000 Angström und gewöhnlich von etwa 100 bis 500 Angstrom haben. Die tatsächliche Größe der Mizellen kann durch Elektronenmikroskopie bestimmt werden. Wenn durch die Verdünnung mit Wasser keine wesentliche Klarheit erreicht wird, wird das Formulierungsverfahren unter Verwendung anderer Mengenteile der Bestandteile oder anderer Emulgiermittel und/oder Hydrotroper wiederholt. Ein spezieller Umstand liegt vor, wenn die Zugabe des Emulgiermittels zu einer Paste und nicht zu einem klaren flüssigen konzentrierten Gemisch führt. Dies kann insbesondere bei ionischen Emulgiermitteln der Fall sein. In diesen Fällen ist es notwendig, unter Rühren Wasser zuzusetzen, bis eine klare Flüssigkeit erhalten ist. Dieses konzentrierte flüssige Gemisch wird dann mit weiterem Wasser verdünnt, um den für die Anwendung der Mikroemulsion gewünschten Gehalt an Herbizid zu erreichen. Ein zweiter

spezieller Umstand liegt vor, wenn sich das Herbizid nicht im Hydrotrop löst. Dies kann insbesondere bei festen Herbiziden mit extrem niedriger Wasserlöslichkeit (d.h. von unter etwa 5 ppm) auftreten. In diesen Fällen kann man ein anderes Hydrotrop mit geringerer Wasserlöslichkeit auswählen, oder alternativ zuerst das Herbizid in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Leichtbenzin, Benzol, Toluol, 1,1,1-Trichloräthan usw.) lösen und die erhaltene Lösung so behandeln, als wenn es sich um das Herbizid handeln würde. Wenn das Hydrotrop fest und nicht flüssig ist, ist es notwendig, die Lösung des Herbizids hinauszuschieben, bis das Emulgiermittel und möglicherweise eine kleine Menge Wasser zugegeben sind. Die Richtlinien für die effektive Auswahl des geeigneten Paares Hydrotrop (e) und Emulgiermittel hängen weitgehend von der Löslichkeit des Herbizids ab. Bei einem Herbizid, dessen Wasserlöslichkeit größer als 100 ppm ist, erleichtert die Verwendung ionischer Emulgiermittel und Hydrotroper mit sehr hoher Wasserlöslichkeit (mehr als 20 % in Wasser von Raumtemperatur) im allgemeinen die Formulierung. Beispiele für solche Emulgiermittel sind Natriumdodecylsulfat und Natrium(C₁₂)alkylbenzolsulfonat. Beispiele für solche Hydrotrope sind Äthylenglycolmonobutyläther und Natriumcumolsulfonat.

Ein Herbizid mit einer Wasserlöslichkeit von unter 10 ppm wird am wirksamsten mit nichtionischen Emulgiermitteln und mit Hydrotropen mit wesentlicher Öllöslichkeit formuliert. Ein Beispiel für ein solches Emulgiermittel ist das Kondensationsprodukt aus einem Mol Laurylalkohol und 4 Molen Äthylenoxid, ein Beispiel für ein solches Hydrotrop Methylphenylketon. Herbizide mit einer Löslichkeit zwischen 10 und 100 ppm können mit einem breiten Bereich an Emulgiermitteln und Hydrotropen

formuliert werden.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mikroemulsionen lassen sich am leichtesten mit dem reinen oder mindestens "technisch reinen" Herbizid formulieren, da hierdurch die Anzahl der von außen in die Formulierung eingeschleppten (und in den meisten Fällen unbekannten) Materialien reduziert wird, welche die Leichtigkeit, mit der eine Mikroemulsion erzielt werden kann, nachteilig beeinflussen können. Daher werden bei der Formulierung von Mikroemulsionen Herbizide mit mindestens "technischer Reinheit" gegenüber weniger reinen Herbiziden oder solchen bevorzugt, die in Form von im Handel erhältlichen Zusammensetzungen, wie emulgierbaren Konzentraten, netzbaren Pulvern usw. vorliegen.

Die vorliegenden Mikroemulsionen können Kombinationen der organischen wasserunlöslichen Herbizide enthalten. In ihnen können auch weitere Materialien enthalten sein, die vorteilhaft gleichzeitig mit einem Herbizid angewandt werden, z.B. landwirtschaftliche Hilfsstoffe, wie wasserlösliche Herbizide (z.B. das Natriumsalz von 2,4-D, Borax, Mononatriummethanarsonsäure und Natriumdimethylarsinsäure), wasserunlösliche organische Insektizide (z.B. Chlordan, DDT und Dicapthon), wasserlösliche Insektizide (z.B. Phosphamidon, TEPP und Dichlorophon) sowie Pflanzennährstoffe (z.B. Harnstoff, P_2O_5 , K_2O und Eisenchelate). Die Einverleibung dieser weiteren Zusätze macht den Ersatz eines Teils eines oder mehrerer der wesentlichen Bestandteile (d.h. des Emulgiermittels, des Hydrotrops, des Wassers oder des organischen wasserunlöslichen Herbizids) der Mikroemulsionen notwendig und kann in einigen Fällen eine

Modifizierung in der Grundzusammensetzung der Mikroemulsion erfordern, damit der Zustand der Mikroemulsion aufrechterhalten wird. Mit anderen Worten, eine Formulierung für eine Mikroemulsion eines gegebenen organischen wasserunlöslichen Herbizids kann eine Modifizierung notwendig machen, wenn weitere Zusätze zugefügt werden, damit der Zustand der Mikroemulsion erhalten bleibt.

Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen werden am zweckmäßigsten in Form eines Sprays, Schaums oder Aerosols ebenso wie die herkömmlichen Makroemulsionen von Herbiziden auf Sämlinge oder wachsende Pflanzen (Aufbringung nach dem Auflaufen) oder auf den Boden bevor die Saat keimt (Aufbringung vor dem Auflaufen) angewendet. Andere Anwendungsmethoden, wie ein Eintauchen, Tränken usw. können ebenfalls angewandt werden, falls dies erwünscht ist. Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Anwendung von Mikroemulsionen bevorzugter Herbizide (wie sie vorliegend unter A, B und C beschrieben sind) zur Kontrolle von Pflanzenwachstum durch Behandlung der Pflanzen, des Samens oder der Sämlinge mit der Mikroemulsion zur Erzielung eines bestimmten Grads der Kontrolle eine wesentlich geringere Menge an Herbizid verwendet werden kann als sie bei Verwendung des gleichen Herbizids in Form einer Makroemulsion erforderlich ist.

Die Erfindung umfaßt daher auch ein Verfahren zur Kontrolle von Pflanzenwachstum durch Behandlung von Pflanzen, Samen oder Sämlingen mit einer wirksamen Menge (d.h. einer Menge, die ausreicht, um eine Vernichtung, eine Verhinderung normalen Wachstums oder einer Verhinderung der Keimung zu bewirken) einer herbiziden Zusammensetzung in Form einer Öl-in-Wasser Emulsion,

die etwa 0,001 bis etwa 5 Gew. % eines organischen wasserunlöslichen Herbizids, etwa 0,001 bis etwa 20 Gew. % eines Emulgiermittels, etwa 0,001 bis etwa 15 Gew. % eines Hydrotrops und als Rest Wasser enthält, wobei das Herbizid in der Emulsion in Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom vorliegt, und es sich bei den Herbiziden um die unter A, B und C angegebenen handelt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, sollen dies aber nicht beschränken.

In diesen Beispielen wurde folgendes Testverfahren angewandt.

Testverfahren

Die untersuchten Herbizide wurden als Laub- und/oder Bodenspray auf 6 Pflanzenarten aufgebracht, nämlich

1. Mais - Zea mays
2. Bohnen - Phaseolus vulgaris
3. Weizen - Triticum aestivum
4. Senf - Brassica nigra
5. Hühnerhirse - Echinochloa crusgalli
6. einjähriger Wein - Convolvulus arvensis

Die Herbizide wurden vor oder nach dem Auflaufen in einer Menge von 21,5 l/100 m² der gebrauchsfertigen Zusammensetzung angewandt. Nicht alle Herbizide wurden an allen Pflanzenarten untersucht.

Die Anwendung nach dem Auflaufen erfolgte auf 8 Tage alte Sämlinge der Testpflanz n. Die Anwendung vor dem

Auflaufen erfolgte in der Weise, daß man die Herbizide auf Boden aufbrachte, in den man während der vorhergehenden 24 Stunden die zu untersuchenden Pflanzenarten gesät hatte. Die Anwendung vor dem Auflaufen wurde durch Bewässerung von oben innerhalb einer Stunde nach der Behandlung aktiviert.

Nachfolgend ist die Anzahl der Samen bzw. Sämlinge der untersuchten Pflanzenarten aufgeführt:

<u>Art</u>	<u>vor dem Auflaufen</u>	<u>nach dem Auflaufen</u>
Mais	10	4
Bohnen	10	4
Weizen	46 \pm 4	46 \pm 4
Senf	196 \pm 15	196 \pm 15
Hühnerhirse	218 \pm 15	218 \pm 15
Wein	57 \pm 5	57 \pm 5

Jede Behandlung wurde dreimal (3) wiederholt, und sämtliche Versuche umfaßten zwei innere Kontrollen mit dreifacher Wiederholung: (1) Behandlung mit 21,5 l/100 m² Wasser als Laubspray oder Bodenspray vor dem Auflaufen und (2) keine Behandlung (d.h. Kontrolle ohne Behandlung).

Zwei Wochen nach der Behandlung wurde die Wirksamkeit jeder Verbindung visuell festgestellt und auf einer Skala von 0 bis 10 aufgetragen. 0 bedeutet keinen augenscheinlichen Effekt und 10 eine totale Vernichtung. Nach der Bewertung der Wirksamkeiten wurden die Pflanzen geerntet und ihre Frischgewichte festgehalten. Diese Gewichte wurden dann mit den Gewichten der nichtbehandelten Kontrollpflanzen verglichen und sind als Prozentsatz des Gewichts der Kontrollpflanzen ausgedrückt, d.h. 50 bedeutet, daß das Gewicht der behandelten Pflanzen 50 % des Gewichts der nichtbehandelten Kontrollpflanzen betrug, und 80, daß das Gewicht der behandelten Pflanzen 80 % des Frischgewichts der Kontrollpflanzen ausmachte.

Beispiel 1

Eine Makroemulsion des 2-Athylhexylesters von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) aus 0,40 % Herbizid von technischer Reinheit und 0,20 % linearem (Durchschnitt C_{12}) Natriumalkylbenzolsulfonat (NaLAS) und 99,4 % Wasser wurde dadurch hergestellt, daß man 1,00 g technisch reines 2,4-D zu 0,50 g NaLAS gab. Diese Materialien wurden gemischt und durch Zugabe von 248,5 destilliertem Wasser auf ein Endgewicht von 250 g gebracht. Diese Zusammensetzung hatte in der für die Untersuchung verwendeten Verdünnung ein wolkiges Aussehen und ist vorliegend als Zusammensetzung 1 bezeichnet.

Ferner wurde eine erfindungsgemäße Mikroemulsion aus 0,40 % Herbizid von technischer Reinheit, 3,50 % NaLAS, 3,50 % Äthylenglycolmonobutyläther (AGMB) und 92,6 % destilliertem Wasser hergestellt, in dem man 1,00 g technisch reines Herbizid in 8,75 g AGMB löste. Das Herbizid ließ man sich im AGMB lösen, worauf man 21,75 g an 40 %-igem NaLAS zu der Lösung gab. Schließlich wurden 219,50 g destilliertes Wasser zu der Mischung gegeben. Diese Zusammensetzung war klar und homogen und zeigte dadurch an, daß das Herbizid in den Emulgiermittel - Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Diese Zusammensetzung ist vorliegend als Zusammensetzung 2 bezeichnet.

Außerdem wurde eine herbizidfreie Zusammensetzung (Zusammensetzung 2 ohne Herbizid) aus 93,0 % destilliertem Wasser, 3,50 % NaLAS und 3,50 % AGMB durch Vermischen von 8,75 g AGMB mit 21,75 g an 40 %-igem NaLAS

und Zugabe von 220,50 g destilliertem Wasser hergestellt. Diese Zusammensetzung ist vorliegend als Zusammensetzung 3 bezeichnet.

Ein Vergleich der herbiziden Eigenschaften dieser Zusammensetzungen ist in den Tabellen I und II gezeigt. Die Zusammensetzungen wurden in einer Menge von 11,2 g/100 m² Herbizid in 21,5 l Wasser/100 m² unter Anwendung einer Verdünnung von 2,5 g der Zusammensetzungen in 17,5 g Leitungswasser aufgebracht. Die mit Leitungswasser verdünnte Zusammensetzung 1 war wolkig. Die mit Leitungswasser verdünnte Zusammensetzung 2 war klar und homogen und zeigte dadurch an, daß der 2,4-D Ester in den Emulgiermittel-Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Die mit Leitungswasser verdünnte Zusammensetzung 3 war ebenfalls klar und homogen.

Tabelle I

Wirksamkeit vor und nach dem Auflaufen⁺

Zusammensetzung	Vor dem Auflaufen					
	Mais	Bohnen	Weizen	Senf	Hühnerhirse	Wein
1	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	1.7
2	0.0	0.0	0.0	4.0	0.0	0.3
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7

Wirksamkeit nach dem Auflaufen

1	2.0	8.3	1.0	9.3	3.3	10.0
2	5.7	9.0	2.3	5.3	3.7	10.0
3	0.7	0.0	2.0	3.3	2.0	1.3

⁺Wirksamkeit 0 - 10 0 = keine Wirkung

10 = vollständige Vernichtung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen an, daß die Wirksamkeit des 2-Äthylhexylesters von 2,4-D auf Senf vor dem Auflaufen durch die Verwendung der Zusammensetzung 2 erhöht wird. Diese Erhöhung der Wirkung beruht nicht auf der Verwendung des Emulgiermittels und des Hydrotrops, da die Zusammensetzung 3 keine Wirkung auf die Keimung und das Wachstum des Senfs haben, wie der Wert 0,0 anzeigt.

Die Wirkung von 2,4-D nach dem Auflaufen wird durch die Zusammensetzung 2 verstärkt. Z.B. bemerkt man mit den Zusammensetzungen 1 und 3 bei Mais eine geringe Wirksamkeit, während die Zusammensetzung 2 die Wirksamkeit um den Faktor 2 erhöht.

Tabelle II

Wirkung auf das Pflanzenwachstum vor und nach dem Auflaufen⁺

Zusammensetzung	<u>Vor dem Auflaufen</u>					
	Mais	Bohnen	Weizen	Senf	Hühnerhirse	Wein
1	101	102	73	38	117	59
2	99	92	67	21	124	65
3	82	97	71	59	104	82

Zusammensetzung	<u>nach dem Auflaufen</u>					
	Mais	Bohnen	Weizen	Senf	Hühnerhirse	Wein
1	77	60	93	16	62	6
2	56	35	76	11	55	2
3	70	74	84	48	75	73

⁺die Zahlen bedeuten: Gewicht der behandelten Pflanzen $\times 100$
G wicht d r nicht behand.Pflanzen

2328192

Die aufgrund der Feststellung des Frischgewichts ermittelten Daten für die Verringerung des Pflanzenwachstums zeigen ebenfalls eine verstärkte herbizide Wirksamkeit der Zusammensetzung 2 an. Die erhaltenen Ergebnisse machen deutlich, daß die Zusammensetzung 2 hinsichtlich ihrer Wirkung nach dem Auflaufen der Zusammensetzung 1 bei allen untersuchten 6 Pflanzenarten überlegen ist.

Der 2,4-D 2-Äthylhexylester der Zusammensetzung 2 dieses Beispiels wird durch die gleiche Gewichtsmenge der folgenden Herbizide ersetzt, um Mikroemulsionen mit verstärkter herbizider Wirkung im Vergleich zu entsprechenden Makroemulsionen zu erhalten: MCPB, MCPA, 2,4-D Säure, 2,4-D n-Butylester, 2,4-D Isooctylester, 2,4,5-T Säure, 2,4,5-T n-Butylester, 2,4,5-TP Säure, 2,4,5-TP n-Butylester, 2-(2,4-Dibromphenoxy)-propionsäure, Weedone LV-4[®], 2-(2,4-Difluorphenoxy)-propionsäure, MCPP und der n-Butylester von MCPP.

Ebenso wird der als Hydrotrop in der Zusammensetzung 2 dieses Beispiels verwendete Äthylenglycolmonobutyläther durch gleiche Gewichtsmengen der folgenden Hydrotropen ersetzt, um Mikroemulsionen zu erhalten, die bei der untersuchten Konzentration im wesentlichen die gleiche herbizide Wirksamkeit haben wie die Zusammensetzung 2: den Monopropyläther von Äthylenglycol, den Monoäthyläther von Äthylenglycol, den Monohexyläther von Äthylenglycol, den Monophenyläther von Äthylenglycol, den Monocyclohexyläther von Äthylenglycol, den Monopropyläther von Propylenglycol, den Monoäthyläther von Propylenglycol, den Monobutyläther von Propylenglycol, den Monopropyläther von 1,2-Butandiol, den Monobutyläther von 1,2-Butandiol, den Monopropyläther von Glycerin,

den Monobutyläther von Glycerin, den Monohexyläther von Glycerin, den Monopropyläther von Diäthylenglycol, den Monobutyläther von Diäthylenglycol, den Monohexyläther von Diäthylenglycol, den Monohexyläther von Triäthylenglycol, den Monopropyläther von Triäthylenglycol, den Monohexyläther von Hexaäthylenglycol, den Monopentyläther von Hexaäthylenglycol, Methyläthylketon, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cyclohexanol, n-Butylalkohol, N-Methyl-2-pyrrolidon und Triäthanolamin.

Das NaLAS der Zusammensetzung 2 des Beispiels wird durch gleiche Mengen der folgenden Emulgiermittel ersetzt, um Mikroemulsionen zu erhalten, die bei der untersuchten Konzentration im wesentlichen die gleiche herbizide Wirksamkeit haben wie die Zusammensetzung 2: Triäthanolaminsalze von Tetradecylnaphthalinsulfonat, Dodecylsulfat, Dodecylsulfonat, C_{12} -Olefinsulfonat, Kokosnußglyceryläthersulfonat, Dedecyl- β -äthoxysulfonat, α -Sulfoalkylcarboxylatester mit einer C_{16} -Alkylgruppe und einer Äthylestergruppe, Alkylpolyäthoxylatsulfat mit einer C_{14} Alkylgruppe und 4 Äthoxygruppen, Alkylbenzylpolyäthoxylatsulfat mit einer C_{12} - Alkylgruppe und 5 Äthoxygruppen, Dodecylisothionat, N,N-Dialkyltaurat, in dem eine Alkylgruppe die Dodecylgruppe und die andere die Äthylgruppe ist, eine Mischung von Mono- und Diestern von C_{12} -Polyäthoxylatphosphat mit etwa 4 Äthoxygruppen je Estergruppe, eine Mischung aus Mono- und Diestern von Nonylphenolpolyäthoxylatphosphat mit etwa 3 Äthoxygruppen je Estergruppe, Kokosnußseife und eine Mischung aus C_{10} - bis C_{14} - Petroleumsulfonaten. Wenn man die Triäthanolaminbase durch Diäthanolamin, Monoäthanolamin, Isopropylamin, Diäthylamin oder Morpholin ersetzt, so werden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Beispiel 2

Eine Makroemulsion von Trifluralin (α, α, α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin) aus 0,42 % an 95 %-igem Herbizid technischer Reinheit, 0,80 % Xylol, 1,00 % Tween 81 (Polyoxyäthylen-(5)-sobitan-monooleat) und 97,78 % Wasser wurde dadurch hergestellt, daß man 1,05 g Herbizid in 2,00 g Xylol löste, dazu unter sorgfältigem Mischen 2,50 g Tween 81 gab und diese Mischung mit destilliertem Wasser auf 250 g auffüllte. Diese Zusammensetzung war wolkig und wird vorliegend als Zusammensetzung 4 bezeichnet.

Ferner wurde eine erfindungsgemäße Mikroemulsion aus 0,42 % technisch reinem Trifluralin, 0,80 % Xylol, 2,00 % Äthylenglycolmonobutyläther (ÄGMB), 1,00 % Tween 81, 2,00 % linearem (Durchschnitt C_{12}) Natriumalkylbenzolsulfonat (NaLAS) und 93,78 % destilliertem Wasser hergestellt, indem man 1,05 g des 95%-igen technisch reinen Herbizids in 2,00 g Xylol löste, dazu unter sorgfältigem Mischen 5,00 g Äthylenglycolmonobutyläther (ÄGMB), 2,50 g Tween 81 und 5,00 g NaLAS gab und dieses Gemisch mit destilliertem Wasser auf 250 g brachte. Diese Zusammensetzung war klar und homogen und zeigte dadurch an, daß das Herbizid in Emulgiermittel-Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Diese Zusammensetzung wird vorliegend als Zusammensetzung 5 bezeichnet.

Außerdem wurde eine herbizidfreie Zusammensetzung aus 0,80 % Xylol, 2,00 % ÄGMB, 1,00 % Tween 81, 2,00 NaLAS und 94,20 % destilliertem Wasser hergestellt, indem man 2,00 g Xylol, 5,00 g ÄGMB, 2,50 g Tween 81, 5,00 g NaLAS und 235,5 g destilliertes Wasser mischt. Diese

Zusammensetzung ist vorliegend als Zusammensetzung 6 bezeichnet.

Ein Vergleich der herbiziden Eigenschaften dieser Zusammensetzungen ist in den Tabellen III und IV dargestellt. Die Zusammensetzungen wurden in einer Menge von 22,4 g/100 m² Herbizid in 21,5 l Wasser/100 m² unter Anwendung einer Verdünnung von 5,0 g der Zusammensetzungen in 15,0 g Leitungswasser aufgebracht. Die mit Leitungswasser verdünnte Zusammensetzung 5 war klar und homogen, und zeigte dadurch an, daß das Herbizid in Emulgiermittel-Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Die Zusammensetzung 6 war wolkig.

Tabelle III

Wirkung vor und nach dem Auflaufen⁺

vor dem Auflaufen

<u>Zusammensetzung</u>	<u>Mais</u>	<u>Bohnen</u>	<u>Weizen</u>	<u>Senf</u>
4	7.3	0.7	0.0	0.0
5	1.3	1.0	0.7	0.0
6	2.0	0.0	0.0	0.0

nach dem Auflaufen

4	4.7	2.3	1.0	0.0
5	8.7	1.3	2.3	2.0
6	2.0	0.3	0.7	1.7

⁺Wirksamkeit 0 - 10 0 = keine Wirkung
 10 = vollständige Vernichtung

231012

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit der Zusammensetzung 5 nur eine geringe Wirksamkeitssteigerung vor dem Auflaufen, eine wesentliche Wirksamkeitssteigerung aber nach dem Auflaufen erzielt wird. Mit der Zusammensetzung 5 wird die Wirksamkeit von Trifluralin nach dem Auflaufen bei 3 von 4 der untersuchten Pflanzenarten (Mais, Weizen und Senf) verstärkt. Die Trifluralindaten zeigen, daß mit der Zusammensetzung 5 die Wirksamkeit des Trifluralins auf Mais nach dem Auflaufen um den Faktor etwa 2 erhöht wird.

Tabelle IV

Wirksamkeit auf das Pflanzenwachstum vor und nach dem Auflaufen⁺

<u>vor dem Auflaufen</u>				
<u>Zusammensetzung</u>	<u>Mais</u>	<u>Bohnen</u>	<u>Weizen</u>	<u>Senf</u>
4	69	103	117	112
5	108	94	89	39
6	85	103	111	82
<u>nach dem Auflaufen</u>				
4	73	78	69	108
5	33	82	105	56
6	79	88	92	52

⁺die Zahlen bedeuten: $\frac{\text{Gewicht der behandelten Pflanzen}}{\text{Gewicht der nicht behandelten Pflanzen}} \times 100$

Die Feststellung des Gewichts zeigt ebenfalls eine Verstärkung der Trifluralinwirkung nach dem Auflaufen an. Bei Mais wird mit der Zusammensetzung 5 ein Pflanzenge-

wicht von 33 % des Gewichts der Kontrollpflanzen beobachtet, während mit der Zusammensetzung 4 das Pflanzengewicht 73 % des Gewichts der Kontrollpflanzen ausmacht. Eine ähnliche Verringerung des Pflanzenwachstums wurde mit der Zusammensetzung 5 bei Senf beobachtet.

Beispiel 3

Eine Makroemulsion von Avadex^(R) (S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiocarbamat) aus 0,44 % technisch reinem Herbizid, 1,00 % Tween 80 (Polyoxyäthylen-(20)-sorbitanmonooleat), 1,00 % Äthylen-glycolmonobutyläther (AGMB) und 97,56 % Wasser wurde dadurch hergestellt, daß man 1,1 g des 90 %-igen technisch reinen Herbizids zu 2,5 g AGMB gab, nach der Lösung des Herbizids im AGMB 2,5 g Tween 80 zufügte und dann das Gemisch mit 243,9 g destilliertem Wasser auf ein Endgewicht von 250 g brachte. Diese Zusammensetzung, die nachfolgend als Zusammensetzung 7 bezeichnet ist, war wolkig.

Eine erfindungsgemäße Mikroemulsion von 0,44 % Avadex^(R), 3,00 % Tween 80 und 2,00 % AGMB sowie 94,56 % Wasser wurde hergestellt, indem man 1,1 g des 90 %-igen technisch reinen Herbizids zu 5,0 g AGMB gab, nachdem das Herbizid im AGMB gelöst war, 7,5 g Tween 80 zufügte und dann das Gemisch mit destilliertem Wasser auf 250 g brachte. Die Zusammensetzung war klar und homogen und zeigte dadurch an, daß das Herbizid in Emulgiermittel-Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Diese Zusammensetzung ist nachfolgend als Zusammensetzung 8 bezeichnet.

23.11.62

Eine herbizidfreie Zusammensetzung (Zusammensetzung 8 ohne Herbizid) aus 95,0 % Wasser, 2,00 % AGMB und 3,00 % Tween 80 wurde durch Vermischen von 5,00 g AGMB mit 7,5 g Tween 80 und Zugabe unter Mischen von 237,5 g destilliertem Wasser hergestellt. Diese Zusammensetzung ist nachfolgend als Zusammensetzung 9 bezeichnet.

Ein Vergleich der herbiziden Eigenschaften dieser Zusammensetzungen ist in den Tabellen V und VI gezeigt. Die oben genannten Zusammensetzungen wurden in einer Menge von 16,8 g/100 m² Herbizid in 21,5 l Wasser/100 m² unter Verdünnung von 3,75 g der Zusammensetzung auf 20 g Leitungswasser aufgebracht. Die Zusammensetzung 7 blieb beim Verdünnen wolkig. Die Zusammensetzung 8 blieb beim Verdünnen klar, und zeigte damit an, daß das herbizid in den Emulgiermittel-Hydrotrop Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1000 Angstrom gelöst war. Die Zusammensetzung 9 blieb beim Verdünnen klar.

Tabelle V

Wirksamkeit vor und nach dem Auflaufen⁺

Zusammensetzung	<u>Wirksamkeit vor dem Auflaufen</u>					
	Mais	Bohnen	Weizen	Senf	Hühner- hirse	Wein
7	0.0	0.0	6.3	0.0	4.7	0.0
8	0.0	0.0	7.3	0.0	7.3	0.0
9	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0
	<u>Wirksamkeit nach dem Auflaufen</u>					
	Mais	Bohnen	Weizen	Senf	Hühner- hirse	Wein
7	0.0	0.0		0.3	0.0	0.0
8	0.0	0.3		0.0	0.0	1.3
9	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0

⁺Wirksamkeit 0 - 10 0 = keine Wirkung

10 = vollständige Vernichtung

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen an, daß die Wirksamkeit von Avadex^(R) auf Weizen und Hühnerhirse vor dem Auflaufen durch die Verwendung der Zusammensetzung 8 verstärkt wird. Diese verstärkte Wirksamkeit der Zusammensetzung 8 wird durch die neue Zusammensetzung verursacht, da die herbizidfreie Emulgiermittel-Hydrotrop Lösung allein, d.h. die Zusammensetzung 9 außer auf Senf keine Wirkung auf die Keimung und das nachfolgende Wachstum der behandelten Pflanzenarten hatte.

Die Ergebnisse nach dem Auflaufen zeigen eine verstärkte herbizide Wirkung der Zusammensetzung 8 auf zwei Pflanzenarten, Bohnen und Wein, an. Die herbizidfreie Lösung, d.h. die Zusammensetzung 9 hat hier ebenfalls keinen Einfluß auf die Wirksamkeit.

Tabelle VI

Wirksamkeit auf das Pflanzenwachstum vor und nach dem Auflaufen⁺

<u>Vor dem Auflaufen</u>						
<u>Zusammensetzung</u>	<u>Mais</u>	<u>Bohnen</u>	<u>Weizen</u>	<u>Senf</u>	<u>Hühnerhirse</u>	<u>Wein</u>
7	92	92	32	106	56	177
8	88	100	37	94	18	164
9	85	102	100	134	96	134
<u>Nach dem Auflaufen</u>						
7	100	100		85	100	74
8	87	105		52	84	67
9	87	109		52	98	102

⁺die Zahlen bedeuten: $\frac{\text{Gewicht der behandelten Pflanzen}}{\text{Gewicht der nicht behandelten Pflanzen}} \times 100$

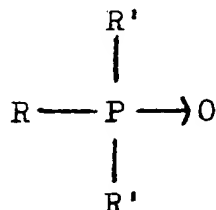
2328192

Die Ergebnisse aus der Feststellung des Pflanzenwachstums zeigen, daß die Zusammensetzung 8 die herbizide Wirksamkeit von Avadex^(R) auf bestimmte Pflanzenarten sowohl vor als auch nach dem Auflaufen verstärkt.

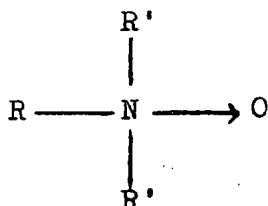
Die Wirksamkeit von Avadex^(R) auf Hühnerhirse vor dem Auflaufen wird durch die Mikroemulsion wesentlich verbessert. Ähnliche Verbesserungen in der herbiziden Wirksamkeit werden bei der Anwendung auf Hühnerhirse, Wein, Senf und Mais nach dem Auflaufen beobachtet. Die Verringerung des Pflanzenwachstums bei Senf und Mais scheint jedoch auf der Zusammensetzung Emulgiermittel-Hydrotrop zu beruhen (vergleiche die Zusammensetzung 8 mit der Zusammensetzung 9) während die Wachstumsverringerung bei Hühnerhirse und Wein ihre Ursache tatsächlich in der verbesserten Wirksamkeit des Herbizids hat.

Das Emulgiermittel Tween 80 in der Zusammensetzung 8 dieses Beispiels wird durch gleiche Mengen der folgenden Emulgiermittel ersetzt, um Mikroemulsionen zu erhalten, die bei der untersuchten Konzentration im wesentlichen die gleiche herbizide Wirksamkeit wie die Zusammensetzung 8 haben: Polyoxyäthylen-(5)-sorbitanmonooleat (Tween 81), Polyoxyäthylen-(20)-sorbitanlaurat (Tween 20), Alkylphenolpolyäthoxyäthanol (die Alkylgruppe besteht aus der Nonylgruppe und die Anzahl der Äthoxygruppen beträgt 15), Dialkylphenolpolyäthoxyäthanol (die Alkylgruppe besteht aus der Octylgruppe und die Anzahl der Äthoxygruppen beträgt 20), Alkylpolyäthoxyäthanol (die Alkylgruppe besteht aus der Dodecylgruppe und die Anzahl der Äthoxygruppen beträgt 10), Saccharos monodecanoat, Saccharosemonolaurat, Saccharose-

monomyristat, Saccharosemonooleat, Alkylpolyglyceride, in denen die Alkylgruppe 8 - 16 Kohlenstoffatome enthält und die Anzahl der Glycerideinheiten 4 - 20 beträgt, langkettige Phosphinoxide der allgemeinen Formel



in der R' ein C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Alkenylrest und R ein C₈- bis C₁₄-Alkyl- oder -Alkenylrest ist (z.B. Dimethyldodecylphosphinoxid und Tetradecyldi-2-propenylphosphinoxid) und langkettige Aminoxide der allgemeinen Formel

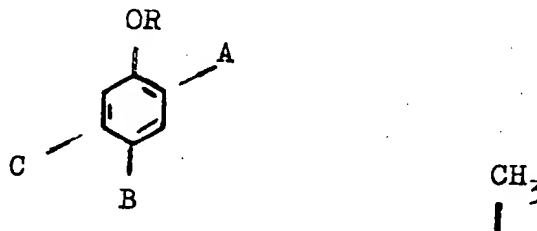


in der R ein C₁₀- bis C₁₈-Alkyl- oder -Alkenylrest und R' ein C₁ - C₃-Alkyl- oder -Alkenylrest ist (z.B. Dodecyldimethylaminoxid und Hexa-2-decenyl-diäthylaminoxid).

Patentansprüche

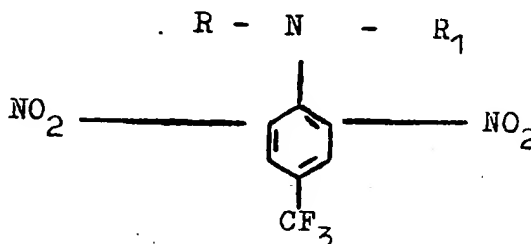
1. Herbizide Zusammensetzung in Form einer Öl-in-Wasser Emulsion, enthaltend etwa 0,001 bis etwa 5 Gew. % eines organischen wasserunlöslichen Herbizids, etwa 0,001 bis etwa 20 Gew. % eines Emulgiermittels, etwa 0,001 bis etwa 15 Gew. % eines Hydrotrops und als Rest Wasser, wobei das Herbizid in der Zusammensetzung in Mizellen mit einem Durchmesser von unter etwa 1 000 Å enthalten ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid aus

A. Phenoxyherbiziden der allgemeinen Formel



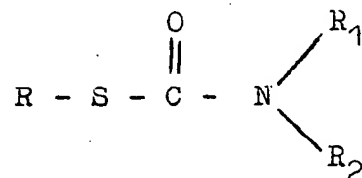
in der R den Rest $-(CH_2)_n COOM$ oder $-CH COOM$ bedeutet, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und M Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit etwa 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen ist, dessen Alkylkette durch Äthersauerstoff unterbrochen sein kann, A ein Halogenatom oder die Methylgruppe, B ein Halogenatom und C ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom darstellt,

B. Toluidinherbiziden der allgemeinen Formel



in der R und R_1 unabhängig voneinander geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit etwa 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen sind, oder

C. Thiocarbamatherbiziden der allgemeinen Formel



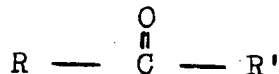
besteht, in der R ein Alkyl-, Alkenyl-, Halogenalkyl- oder Halogenalkenylrest mit 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist, und R_1 und R_2 unabhängig voneinander Alkylreste mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen oder Phenylgruppen sind.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel aus anionischen oder nichtionischen Emulgiermitteln oder deren Gemischen und das Hydrotrop aus anionischen oder nichtionischen Hydrotropen oder deren Gemischen besteht.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrotrop aus

a) Salzen organischer Säuren der allgemeinen Formel $\text{R} - \text{BM}$

oder $\text{R}' - \overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{A}}} - \text{BM}$, wobei R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, A ein Phenyl- oder Naphthylrest, R' ein Wasserstoffatom, ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, B der Rest $-\text{OSO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{COO}^-$ und M ein wasserlösliches Salz bildender Rest ist,

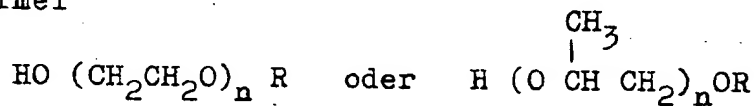
- b) Ketonen der allgemeinen Formel



in der R der Methylrest und R' ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkarylrest mit etwa 2 bis etwa 7 Kohlenstoffatomen ist, eingeschlossen cyclische Ketone, bei denen R und R' zu einem Ring verbunden sind,

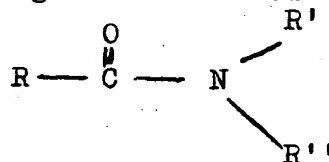
- c) Alkanolaminen mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen

- d) Monohydrocarbylglycoläthern der allgemeinen Formel



in denen R ein Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Halogenalkyl-, Halogenalkenyl- oder Halogenarylrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, und den 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonsäureestern der Monohydrocarbylglykoläther,

- e) Amiden der allgemeinen Formel

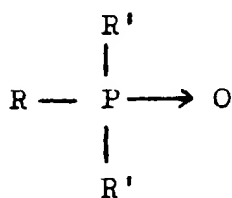


in der R ein Wasserstoffatom oder einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet und R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Methyl- oder Äthylgruppen, eingeschlossen cyclische Amide, bei denen R' und R'' in einem 5-gliedrigen Ring verbunden sind, oder

f) deren Gemischen besteht.

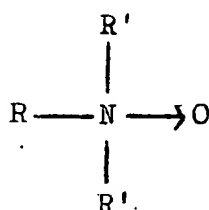
g. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel aus

- a) anionischen synthetischen Emulgiermitteln besteht, die keine Seifen sind, nämlich wasserlöslichen Salzen organischer Schwefelsäure -, SO_3 - oder Chlorsulfonsäurereaktionsprodukte, die in ihrer molekularen Struktur einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen und einen Sulfonsäure- oder Schwefelsäureesterrest enthalten,
- b) dem Kondensationsprodukt aus geradkettigen oder verzweigten 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Alkoholen mit etwa 3 bis 30 Molen Äthylenoxid,
- c) dem Kondensationsprodukt aus Alkyl- oder Dialkylphenolen, die in den Alkylketten etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, mit etwa 3 bis etwa 30 Molen Äthylenoxid,
- d) Fettsäureestern von Polyoxyäthylensorbitan, die im Molekül etwa 3 bis 40 Oxyäthyleneinheiten und 1 bis 3 Fettsäuregruppen enthalten, wobei jede Fettsäuregruppe etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweist,
- e) langkettigen Phosphinoxiden mit der allgemeinen Formel



in der R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen und die Substituenten R' unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind,

- f) langkettigen Aminoxiden mit der allgemeinen Formel



in denen R ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und die Substituenten R' unabhängig voneinander Alkyl- oder Alkenylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind, oder

- g) deren Gemischen.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydrotrop aus den Natrium-, Kalium- und Triäthanolaminsalzen von Xylol-, Cumol- und Toluolsulfonsäuren, Äthylenglykolmonobutyläther, Diäthylenglykolmonobutyläther, Propylenglykolmonobutyläther, Triäthylenglykolmonobutyläther, Alkanolaminen mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, Dimethylformamid, Methyläthylketon, Cyclohexanon, N-Methyl-2-pyrrolidon, Methylphenylketon oder deren Gemischen besteht.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel aus den Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Triäthanolaminsalzen geradkettiger Alkylbezolsulfonat, deren Alkylgruppen etwa 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, den Natrium-, Kalium-,

Ammonium- und Triäthanolaminalkylsulfaten mit etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen, dem Kondensationsprodukt aus einem Mol eines etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Fettalkohols mit etwa 3 bis etwa 30 Molen Äthylenoxid, dem Kondensationsprodukt aus einem Mol Alkylphenol, das in der Alkylkette etwa 8 bis etwa 12 Kohlenstoffatome enthält, mit etwa 3 bis etwa 30 Molen Äthylenoxid, Fettsäureestern von Polyoxyäthylensorbitan mit etwa 3 bis 40 Oxyäthyleneinheiten und 1 bis 3 Fettsäuregruppen im Molekül, wobei jede Fettsäuregruppe etwa 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, oder deren Gemischen besteht.

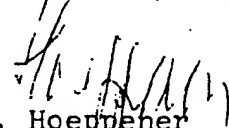
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid der 2-Äthylhexylester von 2,4-D ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel lineares Natriumalkylbenzolsulfonat mit durchschnittlich 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und das Hydrotrop Äthylenglykolmonobutyläther ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid Trifluralin ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel aus einer Mischung von linearem Natriumalkylbenzolsulfonat mit durchschnittlich 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und dem Kondensationsprodukt aus einem Mol Sorbitanmonooleat mit 5 Molen Äthylenoxid besteht, das Hydrotrop Äthylen-

glykolmonobutyläther ist und die Zusammensetzung außerdem eine Menge Xylol enthält, die etwa das Zweifache des Trifluralingewichts ausmacht.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Herbizid S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiocarbamat ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgiermittel aus dem Kondensationsprodukt von einem Mol Sorbitanmonooleat mit 20 Molen Äthylenoxid besteht und das Hydrotrop Äthylenglykolmonobutyläther ist.
14. Verfahren zur Kontrolle des Wachstums von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen, deren Samen oder Sämlinge mit einer wirksamen Menge einer herbiziden Zusammensetzung nach Anspruch 1 - 13 in Kontakt bringt.

Für

The Procter & Gamble Company
Cincinnati, Ohio, U.S.A.


A. Hoepfner
Rechtsanwalt